

**Express Mail Label Number ER654097145US**

Docket No. 2003DE411

Patent

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Docket: 2003DE411

Uwe Dahlmann, et al.

Serial No.: to be assigned

Filed: February 20, 2004

For: ADDITIVES FOR INHIBITING GAS HYDRATE FORMATION

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY**

Mail Stop: Patent Application  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country: Germany  
Application No. 103 07 729.4  
Filing Date: 24 February 2003

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,



Richard P. Silverman, Reg. No. 36,277

**(CUSTOMER NUMBER 25,255)**

Clariant Corporation  
Industrial Property Department  
4000 Monroe Road  
Charlotte, North Carolina 28205  
Direct Dial: 704/331-7156  
Facsimile: 704/331-7707

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

---

---



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 07 729.4  
**Anmeldetag:** 24. Februar 2003  
**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH,  
Frankfurt am Main/DE  
**Bezeichnung:** Additive zur Inhibierung der Gashydratbildung  
**IPC:** C 09 K 8/88

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 28. August 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Stremme".

Stremme

**Beschreibung****5 Additive zur Inhibierung der Gashydratbildung**

- Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Inhibitors und ein Verfahren zur Inhibierung von Keimbildung, Wachstum und/oder Agglomeration von Gashydraten, indem einem zur Hydratbildung neigenden, aus Wasser, Gas und ggf.
- 10 Kondensat bestehenden Mehrphasengemisch oder einer zur Gashydratbildung neigenden Bohrspülflüssigkeit eine wirksame Menge eines Inhibitors zugegeben wird, der mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung enthält.

Gashydrate sind kristalline Einschlusverbindungen von Gasmolekülen in Wasser, die sich unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen (niedrige Temperatur und hoher Druck) bilden. Hierbei bilden die Wassermoleküle Käfigstrukturen um die entsprechenden Gasmoleküle aus. Das aus den Wassermolekülen gebildete Gittergerüst ist thermodynamisch instabil und wird erst durch die Einbindung von Gastmolekülen stabilisiert. Diese eisähnlichen Verbindungen können in Abhängigkeit von Druck und Gaszusammensetzung auch über den Gefrierpunkt von Wasser (bis über 25 °C) hinaus existieren.

In der Erdöl- und Erdgasindustrie sind insbesondere die Gashydrate von großer Bedeutung, die sich aus Wasser und den Erdgasbestandteilen Methan, Ethan,

25 Propan, Isobutan, n-Butan, Stickstoff, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff bilden. Insbesondere in der heutigen Erdgasförderung stellt die Existenz dieser Gashydrate ein großes Problem dar, besonders dann, wenn Nassgas oder Mehrphasengemische aus Wasser, Gas und Alkangemischen unter hohem Druck niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden. Hier führt die Bildung der Gashydrate aufgrund ihrer Unlöslichkeit und kristallinen Struktur zur Blockierung verschiedenster Fördereinrichtungen, wie Pipelines, Ventilen oder Produktionseinrichtungen, in denen über längere Strecken bei niedrigeren Temperaturen Nassgas oder

30 Mehrphasengemische transportiert werden, wie dies speziell in kälteren Regionen

- der Erde oder auf dem Meeresboden vorkommt.

Außerdem kann die Gashydratbildung auch beim Bohrvorgang zur Erschließung neuer Gas- oder Erdöllagerstätten bei entsprechenden Druck- und

- 5 Temperaturverhältnissen zu Problemen führen, indem sich in den Bohrspülflüssigkeiten Gashydrate bilden.

---

Um solche Probleme zu vermeiden, kann die Gashydratbildung in Gaspipelines, beim Transport von Mehrphasengemischen oder in Bohrspülflüssigkeiten durch

- 10 Einsatz von größeren Mengen (mehr als 10 Gew.-% bezüglich des Gewichts der Wasserphase) niederen Alkoholen, wie Methanol, Glykol, oder Diethylenglykol unterdrückt werden. Der Zusatz dieser Additive bewirkt, dass die thermodynamische Grenze der Gashydratbildung zu niedrigeren Temperaturen und höheren Drücken hin verlagert wird (thermodynamische Inhibierung). Durch den Zusatz dieser 15 thermodynamischen Inhibitoren werden allerdings größere Sicherheitsprobleme (Flammpunkt und Toxizität der Alkohole), logistische Probleme (große Lagertanks, Recycling dieser Lösungsmittel) und dementsprechend hohe Kosten, speziell in der Offshore-Förderung, verursacht.

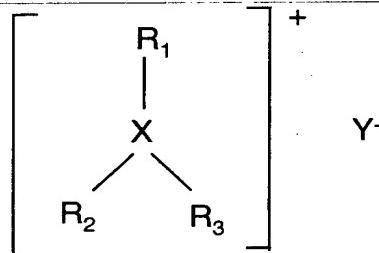
- 20 Heute versucht man deshalb, thermodynamische Inhibitoren zu ersetzen, indem man bei Temperatur- und Druckbereichen, in denen sich Gashydrate bilden können, Additive in Mengen < 2 % zusetzt, die die Gashydratbildung entweder zeitlich hinauszögern (kinetische Inhibitoren) oder die Gashydratagglomerate klein und damit pumpbar halten, so dass diese durch die Pipeline transportiert werden können 25 (sog. Agglomerat-Inhibitoren oder Anti-Agglomerates). Die dabei eingesetzten Inhibitoren behindern entweder die Keimbildung und/oder das Wachstum der Gashydratpartikel, oder modifizieren das Hydratwachstum derart, dass kleinere Hydratpartikel resultieren.

- 30 Als Gashydratinhibitoren wurden in der Patentliteratur neben den bekannten thermodynamischen Inhibitoren eine Vielzahl monomerer als auch polymerer Substanzklassen beschrieben, die kinetische Inhibitoren oder Agglomeratinhibitoren darstellen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Polymere mit Kohlenstoff-

Backbone, die in den Seitengruppen sowohl cyclische (Pyrrolidon- oder Caprolactamreste) als auch acyclische Amidstrukturen enthalten.

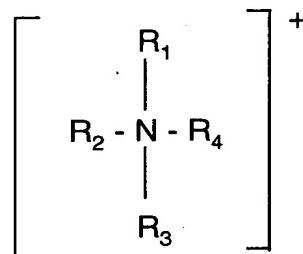
EP-B-0 736 130 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten, welches

- 5 die Zuführung einer Substanz der Formel



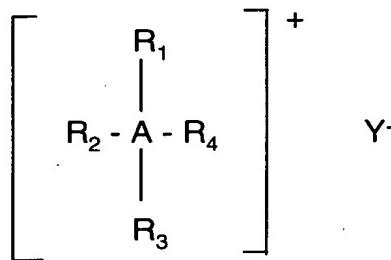
mit  $X = S, N - R_4$  oder  $P - R_4$ ,  $R_1, R_2$  und  $R_3 =$  Alkyl mit mindestens 4

- 10 Kohlenstoffatomen,  $R_4 = H$  oder ein organischer Rest, und  $Y =$  Anion erfordert.  
Umfasst werden also Verbindungen der Formel



- 15 worin  $R_4$  ein beliebiger Rest sein kann, die Reste  $R_1$  bis  $R_3$  aber Alkylreste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen darstellen müssen.

EP-B-0 824 631 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten, welches die Zuführung einer Substanz der Formel

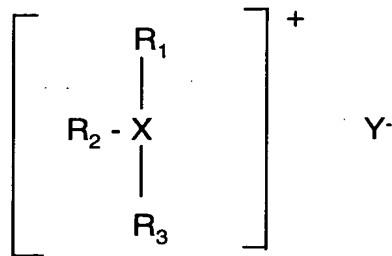


mit  $R_1, R_2$  = gerade/verzweigte Alkylreste mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen,  $R_3, R_4$  = organische Reste mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und  $A$  = Stickstoff oder

- 5 Phosphor erfordert.  $Y^-$  ist ein Anion. Es müssen zwei der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  gerade oder verzweigte Alkylreste mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen sein.

US-5 648 575 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten. Das Verfahren umfasst die Verwendung einer Verbindung der Formel

10



worin  $R^1, R^2$  gerade oder verzweigte Alkylgruppen mit mindestens 4

- 15 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  ein organischer Rest mit mindestens 4 Atomen,  $X$  Schwefel,  $NR^4$  oder  $PR^4$ ,  $R^4$  Wasserstoff oder ein organischer Rest, und  $Y$  ein Anion sind. Das Dokument offenbart nur solche Verbindungen, die mindestens zwei Alkylreste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweisen.

- US-6 025 302 offenbart Polyetheraminammoniumverbindungen als  
20 Gashydratinhibitoren, deren Ammoniumstickstoffatom neben der Polyetheraminkette 3 Alkylsubstituenten trägt.

WO-99/13197 offenbart Ammoniumverbindungen als Gashydratinhibitoren, die wenigstens eine mit Alkylcarbonsäuren veresterte Alkoxygruppe besitzen. Die

- Vorteile einer Verwendung von Dicarbonsäurederivaten ist nicht offenbart.

WO-01/09082 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von quartären Aminen, die jedoch keine Alkoxygruppen tragen, und deren Verwendung als

- 5 Gashydratinhbitoren.

WO-00/078 706 offenbart quartäre Ammoniumverbindungen als Gashydratinhbitoren, die jedoch keine Carbonylreste tragen.

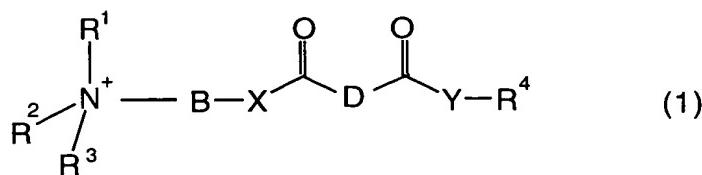
- 10 EP-B-0 914 407 offenbart die Verwendung von trisubstituierten Aminoxiden als Gashydratinhbitoren.

- DE-C-10114638 und DE-C-19920152 beschreiben die Verwendung von modifizierten Ethercarbonsäureamiden als Gashydratinhbitoren. Die Verwendung  
15 von quaternierten Ethercarbonsäurederivaten ist nicht offenbart.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, verbesserte Additive zu finden, die sowohl die Bildung von Gashydraten verlangsamen (kinetische Inhibitoren) als auch Gashydratagglomerate klein und pumpbar halten (Anti-Agglomerates), um so ein  
20 breites Anwendungsspektrum mit hohem Wirkpotential zu gewährleisten. Des weiteren sollten die derzeit verwendeten thermodynamischen Inhibitoren (Methanol und Glykole), die beträchtliche Sicherheitsprobleme und Logistikprobleme verursachen, ersetzt werden können.

- 25 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass quartäre Alkylamino-alkylester bzw. quartäre Alkylamino-alkylamide, gegebenenfalls enthaltend quartäre Alkylamino-alkylimide, von Dicarbonsäuren eine ausgezeichnete Wirkung als Gashydratinhbitoren aufweisen, sowie eine gute biologische Abbaubarkeit zeigen.

- 30 Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel (1)



worin

$\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis

5  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl,

$\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -  
Alkylaryl,  $-\text{CHR}^5\text{COO}^-$  oder  $-\text{O}^-$ ,

$\text{R}^4$  M, Wasserstoff oder einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden  
organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen,

10 B eine gegebenenfalls substituierte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylengruppe,

D einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis  
600 Kohlenstoffatomen,

X, Y unabhängig voneinander O oder  $\text{NR}^6$ ,

$\text{R}^5, \text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,

15  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl, und

M ein Kation

bedeuten, als Gashydratinhibitoren.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung von  
Gashydraten, indem einem zur Bildung von Gashydraten neigenden System aus  
Wasser und Kohlenwasserstoffen mindestens eine Verbindung der Formel (1)  
zugesetzt wird.

25 Kohlenwasserstoffe im Sinne dieser Erfindung sind organische Verbindungen, die  
Bestandteile des Erdöls/Erdgases sind, und deren Folgeprodukte.  
Kohlenwasserstoffe im Sinne dieser Erfindung sind auch leichtflüchtige  
Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan. Für die  
Zwecke dieser Erfindung zählen dazu auch die weiteren gasförmigen Bestandteile  
30 des Erdöls/Erdgases, wie etwa Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid.

- B kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, insbesondere für eine Ethylen- oder Propylengruppe. B kann gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen substituiert sein, vorzugsweise mit einer oder mehreren OH-Gruppen.

5

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe von 2 bis 14 Kohlenstoffatomen; insbesondere für solche Gruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und speziell für Butyl-Gruppen.

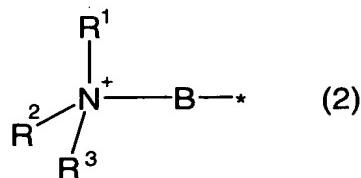
- 10 R<sup>3</sup> steht vorzugsweise für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

- 15 R<sup>4</sup> kann ein beliebiger organischer Rest sein, der 1 bis 100 C-Atome enthält, und der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann. Enthält R<sup>4</sup> Heteroatome, so handelt es sich vorzugsweise um Stickstoff- oder Sauerstoffatome oder beides, vorzugsweise um beides. Die Stickstoffatome können in quaternärer Form vorliegen.

20

- R<sup>4</sup> steht vorzugsweise für einen Rest der Formel (2)

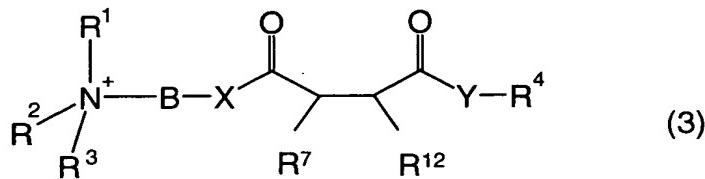


- 25 worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und B die bereits oben angegebenen Bedeutungen mit den jeweils weiter oben für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und B angegebenen Vorzugsbereichen haben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst R<sup>4</sup> Wasserstoff, der sowohl kovalent gebunden als auch dissoziiert vorliegen kann.

- 30 D kann ein beliebiger bivalenter organischer Rest sein, der 1 bis 600 C-Atome

- enthält, und der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann. Die Verknüpfung der beiden Carbonylfunktionen mit D erfolgt vorzugsweise jeweils über eine freie Valenz einer Alkyl- bzw. Alkenylgruppe an beliebiger Stelle von D.
- 5 Enthält D keine Heteroatome, so handelt es sich vorzugsweise um eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>50</sub>-Alkylen- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>50</sub>-Alkenylen-Gruppe, die geradkettig oder verzweigt sein kann, und die sich von gesättigten und/oder ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure bzw. Malonsäure, besonders bevorzugt von Fettsäuren, wie Dimerfettsäure und Trimerfettsäuren, ableiten.
- 10 In einer weiteren besonderen Ausführungsform steht D für C<sub>6</sub>- bis C<sub>50</sub>-Aryl- bzw. Alkylaryl-Reste, insbesondere für Reste, die sich von Benzendifcarbonsäuren, besonders bevorzugt von Terephthalsäure (Benzen-1,4-dicarbonsäure) ableiten.
- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform leitet sich D von substituierten Bernsteinsäurederivaten mit 10 bis 100 Kohlenstoffatomen ab. Der Substituent des Bernsteinsäurederivats steht vorzugsweise für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>90</sub>-Alkylen- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>90</sub>-Alkenylen-Gruppe, die als Oligomer von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenen erhältlich ist, und geradkettig oder verzweigt sein kann, und sich insbesondere von Ethylen, Propylen und Butylen ableitet.
- 20 Enthält D Heteroatome, so handelt es sich vorzugsweise um Stickstoff- oder Sauerstoffatome oder beides, vorzugsweise um beides. Die Stickstoffatome können in quaternierter Form vorliegen.
- 25 D steht vorzugsweise für einen Rest der Formel (3)



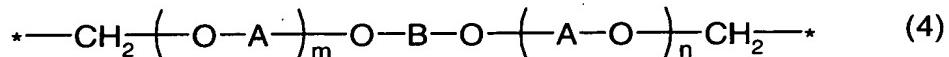
worin

- R<sup>7</sup> und R<sup>12</sup> entweder Wasserstoff oder einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>100</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>100</sub>-Alkenyl-Rest, der als Oligomer von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenen erhältlich ist und geradkettig oder verzweigt sein kann, und insbesondere von Ethylen, Propylen und Butylen abgeleitet ist, bedeuten, mit der Maßgabe, dass genau einer der Reste R<sup>7</sup> und R<sup>12</sup> für Wasserstoff steht. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X, Y und B haben die bereits oben angegebenen Bedeutungen mit den jeweils oben für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X, Y und B angegebenen Vorzugsbereichen.

Bei den bevorzugten Ausführungsformen von D gemäß Formel (3) erfolgt die Verknüpfung von D gemäß Formel (1) über jeweils eine Valenz eines Alkyl- bzw. Alkenylrests an beliebiger Stelle von R<sup>7</sup> bzw. R<sup>12</sup>.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht D für Alkoxylate der Formel (4)



- worin A für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, die geradkettig oder verzweigt sein kann und vorzugsweise für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, insbesondere eine Ethylengruppe, m und n unabhängig voneinander eine Zahl zwischen 0 und 30 bedeuten und B die bereits oben angegebene Bedeutung mit den jeweils für B angegebenen Vorzugsbereichen hat.

- Bei den durch (O-A)<sub>m</sub> bzw. (A-O)<sub>n</sub> bezeichneten Alkoxygruppen kann es sich auch 25 um gemischte Alkoxygruppen handeln.

M steht für ein ein- oder mehrwertiges Kation, vorzugsweise Metallion, besonders

- bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallionen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht M für ein Ammonium der Formel  $N^+R^8R^9R^{10}R^{11}$ , worin  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander

- 5 Wasserstoff oder einen beliebigen organischen Rest, der 1 bis 100 C-Atome enthält, und der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, bedeuten. Enthalten  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und/oder  $R^{11}$  Heteroatome, so handelt es sich vorzugsweise um Stickstoff- oder Sauerstoffatome oder beides, vorzugsweise um beides. Die Stickstoffatome können in quaternierter Form vorliegen.

10

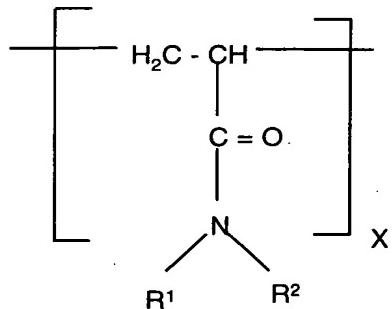
- Steht  $R^3$  für  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{22}$ -Alkenyl bzw.  $C_6$ - bis  $C_{30}$ -Alkylaryl, so sind als Gegenionen für die Verbindungen gemäß Formel (1) bis (4) alle Anionen geeignet, die die Löslichkeit der Verbindungen der Formel (1) bis (4) in den organisch-wässrigen Mischphasen nicht beeinträchtigen. Solche Gegenionen sind 15 beispielsweise Methylsulfationen (Methosulfat) oder Halogenidionen.

Steht  $R^3$  für Reste  $-CHR^5-COO^-$  bzw.  $-O^-$ , so sind die Verbindungen der Formel (1) bis (4) Betaine bzw. Aminoxide und besitzen als innere Salze (Ampholyte) ein intramolekulares Gegenion.

20

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen können alleine oder in Kombination mit anderen bekannten Gashydratinhibitoren eingesetzt werden. Im allgemeinen wird man dem zur Hydratbildung neigenden System soviel des erfindungsgemäßen Gashydratinhibitors zusetzen, dass man unter den gegebenen Druck- und 25 Temperaturbedingungen eine ausreichende Inhibierung erhält. Die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren werden im allgemeinen in Mengen zwischen 0,01 und 5 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der wässrigen Phase), entsprechend 100 - 50.000 ppm, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% verwendet. Werden die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren in Mischung mit anderen 30 Gashydratinhibitoren verwendet, so beträgt die Konzentration der Mischung 0,01 bis 2 bzw. 0,02 bis 1 Gew.-% in der wässrigen Phase.

- Besonders geeignet als Gashydratinhibitoren und somit eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung sind Mischungen der Verbindungen gemäß Formel (1) bis (4) mit einem oder mehreren Polymeren mit einem durch Polymerisation erhaltenen Kohlenstoff-Backbone und Amidbindungen in den Seitenketten. Hierzu zählen besonders Polymere wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcaprolactam, Polyisopropylacrylamid, Polyacryloylpyrrolidin, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Copolymeren aus Vinylcaprolactam und N-Methyl-N-Vinylacetamid sowie Terpolymere von Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und weiteren anionischen, kationischen und neutralen Comonomeren mit vinylischer Doppelbindung wie 2-Dimethylaminomethacrylat, 1-Oleinen, N-Alkylacrylamiden, N-Vinylacetamid, Acrylamid, Natrium-2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonat (AMPS) oder Acrylsäure. Weiterhin sind auch Mischungen mit Homo- und Copolymeren von N,N-Dialkylacrylamiden wie N-Acryloylpyrrolidin, N-Acryloylmorpholin und N-Acryloylpiperidin oder N-Alkylacrylamiden wie Isopropylacrylamid sowie Homo- als auch Copolymeren von alkoxyalkylsubstituierte (Meth)Acrylsäureester geeignet. Ebenfalls sind Mischungen mit Alkylpolyglykosiden, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose sowie anderen ionischen oder nichtionischen Tensidmolekülen geeignet.
- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß Gashydratinhibitoren in Mischung mit Polymeren verwendet, die in WO-A-96/08672 offenbart sind. Es handelt sich bei diesen Polymeren um solche, die Struktureinheiten der Formel



25

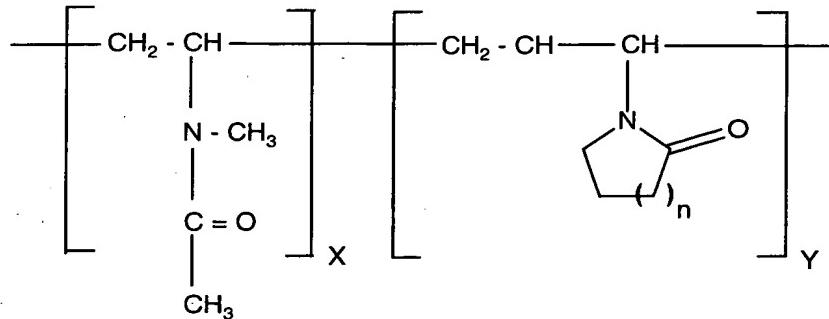
aufweisen, worin  $R^1$  für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und 0 bis 4 Heteroatomen, ausgewählt aus N, O und S,

- $R^2$  für eine Kohlenwasserstoffgruppe gleicher Definition wie  $R^1$ , und
  - X für die durchschnittliche Zahl der sich wiederholenden Einheiten steht, wobei letztere so bemessen ist, daß das Polymer ein Molekulargewicht von 1000 bis 6 000 000 aufweist. Für die Verwendung im Umfang vorliegender Erfindung sind
- 5 Polyisopropylacrylamide und Polyacryloylpyrrolidine besonders gut geeignet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren in Mischung mit Polymeren verwendet, die in WO-A-96/41785 offenbart sind.

10

Dieses Dokument offenbart Gashydratinhibitoren, umfassend Struktureinheiten



worin n eine Zahl von 1 bis 3 ist, und x und y die Zahl der repetitiven Einheiten

- 15 darstellen, die so bemessen ist, daß das Molekulargewicht des Polymeren zwischen 1000 und 6 000 000 liegt. Für die Verwendung im Umfang vorliegender Erfindung sind Copolymere aus N-Vinylcaprolactam und N-Vinyl-N-Methylacetamid oder Vinylpyrrolidon besonders gut geeignet.

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren in Mischung mit anderen Polymeren verwendet, die in WO-A-94/12761 offenbart sind. Das Dokument offenbart Additive zur Verhinderung der Bildung von Gashydraten, welche Polymere, umfassend cyclische Substituenten mit 5 bis 7 Ringgliedern, enthalten. Für die Verwendung im
- 25 Umfang vorliegender Erfindung sind insbesondere Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon und Hydroxyethylcellulose geeignet.

- Besonders geeignet sind auch Mischungen der erfindungsgemäßen Polymere mit Gashydratinhibitoren auf Maleinsäureanhydridbasis, wie sie in WO-A-97/6506 beschrieben sind, insbesondere mit Mono- und oder Diaminen umgesetzten Maleinsäureanhydridcopolymeren. Hierunter sind insbesondere modifizierte
- 5 Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymere besonders bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren in Mischung mit anderen Polymeren verwendet, die in DE-C-10059816 offenbart sind. Das Dokument offenbart Additive 10 zur Verhinderung der Bildung von Gashydraten, welche Polymere, umfassend Homo- als auch Copolymeren, die alkoxyalkylsubstituierte (Meth)Acrylsäureester enthalten.

Werden Mischungen verwendet, so betragen die Konzentrationsverhältnisse 15 zwischen den erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren und den zugemischten Komponenten von 90:10 bis 10:90 Gewichtsprozente, vorzugsweise werden Mischungen in den Verhältnissen 75:25 bis 25:75, und insbesondere von 60:40 bis 40:60 verwendet.

20 Die Verbindungen können, ebenso wie ihre Mischungen mit anderen Gashydratinhibitoren, bei der Erdöl- und Erdgasförderung oder der Bereitung von Bohrspülungen mittels gängiger Ausrüstung, wie Injektionspumpen o.ä. dem für die Hydratbildung anfälligen Mehrphasengemisch zugegeben werden, aufgrund der guten Löslichkeit der erfindungsgemäßen Polymere ist eine schnelle und 25 gleichmäßige Verteilung des Inhibitors in der zur Hydratbildung neigenden Wasserphase bzw. der Kondensatphase gegeben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden vorzugsweise zur Anwendung als Gashydratinhibitoren in alkoholischen Lösungsmitteln wie wasserlösliche 30 Monoalkohole, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, sowie oxethylierten Monoalkoholen, wie Butylglykol, Isobutylglykol, Butyldiglykol und Polyglykole gelöst.

Des Weiteren wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen

- Verbindungen entsprechend Formel (1) bis (4) als Korrosionsinhibitoren wirken. Eine zusätzliche Additivierung mit Korrosionsinhibitoren ist somit gegebenenfalls nicht mehr nötig, so dass aufwendiges Formulieren unter Berücksichtigung der Verträglichkeit von Gashydratinhibitor und Korrosionsschutzkomponente für den
- 5 Anwender entfällt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können dadurch hergestellt werden, dass man substituierte Aminoalkohole oder substituierte Alkyldiamine mit Dicarbonsäurederivaten zu den entsprechenden Mono- oder Dicarbonsäureestern

- 10 bzw. Mono- oder Dicarbonsäureamiden, gegebenenfalls zu zyklischen Dicarbonsäureimiden, gemäß den Umsetzungsverhältnissen umsetzt. Anschließend wird mit geeigneten Alkylierungsmitteln quaterniert.

Basis der verwendeten Aminoalkohole sind Dialkylamine mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylresten

- 15 oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkenylresten, bevorzugt C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dialkylamine, die nach Stand der Technik in die entsprechenden Dialkylamino-alkohole überführt werden können. Geeignete Dialkylamine sind beispielsweise Di-n-butylamin, Diisobutylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Dioctylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin, Diphenylamin, Dibenzylamin.

20

Basis der verwendeten Alkyldiamine sind im wesentlichen Dialkylamino-alkylenamine mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylresten oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkenylresten, bevorzugt tertiäre C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dialkylamino-alkylenamine. Besonders geeignet sind beispielsweise N,N-Dibutylaminopropylamin, N,N-Diethylaminopropylamin,

- 25 N,N-Dimethylamino-propylamin, N,N-Dimethylaminobutylamin, N,N-Dimethylaminohexylamin, N,N-Dimethylaminodecylamin, N,N-Dibutylaminoethylamin und N,N-Dimethylamino-2-hydroxypropylamin.

Die Herstellung Dialkylamino-alkylenamine ist im Stand der Technik beschrieben.

30

Basis der verwendeten Dicarbonsäurederivate sind freie Dicarbonsäuren, Dicarbonsäurediester, Dicarbonsäureanhydride und Dicarbonsäurehalogenide, bevorzugt Diester und Anhydride. Besonders geeignet sind Anhydride,

beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Alkenylbersteinsäureanhydride.

Die Herstellung von Alkenylbersteinsäureanhydriden durch thermische oder

- 5 katalysierte "En"-Reaktion ist im Stand der Technik beschrieben. Dabei werden Olefine, bevorzugt Olefine mit terminaler Doppelbindung, mit Maleinsäureanhydrid unter erhöhten Temperaturen umgesetzt. In Abhängigkeit von der Reaktionsführung, von der Art des verwendeten Olefins und vom verwendeten Molverhältnis werden Mono- und/oder Bisaddukte, gegebenenfalls Polyaddukte erhalten.

10

Die der Erfindung zugrundeliegenden Etherdicarbonsäuren können auf bekannten

-  Wegen entweder durch Umsetzung der endständigen -CH<sub>2</sub>OH-Funktion eines mit Alkylenoxid beaufschlagten Diols zur Carbonsäure durch Alkylierung mit Chloressigsäurederivaten nach der Williamsonschen Ether-Synthese oder durch
- 15 Oxidation hergestellt werden.

Als geeignete Basisalkohole sind besonders bevorzugt C2-C30 Diole, wie Ethylenglykol, Propandiole und Butandiole, die mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder Mischungen davon zu entsprechenden

- 20 Glykolether umgesetzt werden, besonders bevorzugt ist Ethylenoxid. Die Produkte werden bevorzugt mit 1-30 mol Alkylenoxid, bevorzugt 2-6 Mol Ethylenoxid umgesetzt.



Werden Mischungen der Alkylenoxide verwendet, können die resultierenden

- 25 Alkylenglykol-alkylethern die Alkylenglykoleinheiten in statisch geregelter Abfolge und/oder als Blockoligomere enthalten.

Die Etherdicarbonsäuren werden aus diesen Alkylenglykol-alkylethern durch Oxidation mit Luftsauerstoff unter Anwesenheit von Katalysatoren oder durch

- 30 Oxidation mit Hypochlorit oder Chlorit mit und ohne Katalysatoren hergestellt.

Besonders bevorzugt ist aber die Alkylierung der Alkylenglykol-alkylethern mit Chloressigsäurederivaten, bevorzugt mit Natriumchloracetat und Natronlauge nach

- der Williamson-Methode. Die freie Carbonsäure wird aus dem alkalischen Alkylierungsgemisch durch Ansäuern mit Mineralsäure (Salz-, Schwefelsäure) und Erhitzen über den Trübungspunkt und Abtrennen der organischen Phase erhalten.
- 5 Die Dicarbonsäurederivate werden im allgemeinen mit den Aminoalkoholen bzw. Alkylendiamine bei 60 – 240 °C, bevorzugt bei 120 – 200 °C derart umgesetzt, dass gegebenenfalls in Abhängigkeit vom verwendeten Dicarbonsäurederivat unter Eliminierung von Reaktionswasser oder von Alkohol eine vollständige Kondensation zum entsprechenden Mono- oder Dicarbonsäureestern bzw. Mono- oder
- 10 Dicarbonsäureamiden, gegebenenfalls zu zyklischen Dicarbonsäureimiden, erfolgt. Der Umsetzungsgrad kann durch die Bestimmung der Säurezahl, Verseifungszahl und/oder durch die Bestimmung des Basen- und/oder Amidstickstoffs verfolgt werden.
- 15 Die Umsetzung erfolgt in Substanz, kann aber auch bevorzugt in Lösung durchgeführt werden. Insbesondere bei der Verwendung von Carbonsäuren ist die Verwendung von Lösemitteln erforderlich, wenn hohe Umsätze und niedrigere Säurezahlen von den resultierenden Umsetzungsprodukten angestrebt werden. Geeignete Lösemittel für die Herstellung sind organische Verbindungen, durch die
- 20 das Reaktionswasser azeotrop entfernt wird. Insbesondere können aromatische Lösemittel oder Lösemittelgemische, oder Alkohole verwendet werden. Besonders bevorzugt ist 2-Ethylhexanol. Die Reaktionsführung erfolgt dann beim Siedepunkt des Azeotrops.
- 25 Bei der Herstellung von Dicarbonsäurediamiden werden bevorzugt Dicarbonsäure-diester und ein Überschuss des entsprechenden Amins verwendet, der mit dem frei werdenden Alkohol oder im Anschluss an die Umsetzung destillativ entfernt werden kann. Bei Verwendung von Dicarbonsäureanhydriden wird bevorzugt iterativ mit einem geeigneten Alkohol vollständig verestert und dann amidiert. Geeignete
- 30 Alkohole sind z.B. Ethanol, Propanol, iso-Propanol oder 2-Ethylhexanol. Besonders bevorzugt ist 2-Ethylhexanol.

Bei der Herstellung der Amide fallen gegebenenfalls die entsprechenden zyklischen

- Dicarbonsäureimide als Nebenprodukte an, die umfaßt sind.

Gemäß dem Stand der Technik können die Veresterungen bzw. Amidierungen durch Zugabe geeigneter saurer Katalysatoren mit einem  $pK_a$ -Wert von kleiner

- 5 gleich 5, wie z.B. Mineralsäuren oder Sulfonsäuren, beschleunigt werden.  
Besonders bevorzugt sind Alkylstannansäuren.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden in einem anschließenden Reaktionsschritt die Alklyamino-alkylester bzw. Alkylamino-

- 10 alkylamide, gegebenfalls Alkylamino-alkylimide, entsprechend quaterniert. Die Quaternierung kann durch entsprechende Alkylierungsmittel bei 50 bis 150°C erfolgen. Geeignete Alkylierungsmittel stellen Alkylhalogenide und Alkylsulfate dar,  
bevorzugt Methylchlorid, Methyljodid, Butylbromid und Dimethylsulfat.

- 15 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Betaine wird mit einer Halogencarbonsäure und einer Base, bevorzugt Chloressigsäure und Natriumhydroxid umgesetzt. Dies kann geschehen, indem man die Alkylaminoamide und/oder Alkylaminoimide mit 50 bis 125 Mol-% Halogencarbonsäure bei 40°C vorlegt und bei 40 bis 100°C durch einmalige oder portionierte Zugabe der Base und  
20 der zu 125 Mol-% verbleibenden Restmenge Halogencarbonsäure umsetzt.

Als basische Verbindungen können Erdalkali-/Alkalimetallhydroxide oder -alkoholate (Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat) verwendet werden, bevorzugt sind aber Alkalimetallhydroxide, besonders Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid,

- 25 insbesondere deren wässrigen Lösungen.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoxide erfolgt nach bekannten Verfahren des Standes der Technik, vorzugsweise durch Oxidation der entsprechenden tertiären Amingruppe mit Peroxiden oder Persäuren, bevorzugt mit  
30 Wasserstoffperoxid.

Die Umsetzungen zu den quartären Alklyamino-alkylestern bzw. Alkylamino-alkylamiden erfolgen in Substanz, können aber auch bevorzugt in Lösung

durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel für die Herstellung der Quats, Betaine und Aminoxide sind inerte Alkohole wie Isopropanol, 2-Ethylhexanol oder inerte Ether wie Tetrahydrofuran, Glyme, Diglyme und MPEGs.

- 5 In Abhängigkeit von den gegebenen Anforderungen kann das verwendete Lösemittel im erfindungsgemäßen Produkt verbleiben oder muss destillativ entfernt werden.

Beispiele:

10

- a) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Alkylamino-alkylester aus Dicarbonsäureanhydriden

In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler wurden 0,3 mol des entsprechenden

- 15 Anhydrids (gemäß Verseifungszahl) unter Stickstoffspülung vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Dann wurden 0,3 mol (bzw. 0,6 mol) des entsprechenden Aminoalkohols (gemäß OH-Zahl) über 0,5 Stunde zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung auf ca. 70 °C erwärmte. Bei der Herstellung der Monoester wurde die Reaktionsmischung 5 h bei 60 °C nachgerührt, bei der Herstellung der Diester 0,5 h  
 20 bei 60 °C nachgerührt, anschließend auf 180 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 5 h Reaktionswasser abdestilliert. Abschließend wurde 2 h bei 200 °C und 200 mbar das Reaktionswasser entfernt, bis eine Säurezahl (SZ) kleiner 10 mg KOH/g erreicht war.

25

Beispiel 1 (Tetrapropylenbernsteinsäure-N,N-dibutylamino-N-ethylester)

Aus 87,8 g Tetrapropylenbernsteinsäureanhydrid (VZ = 383,3 mg KOH/g) und

52,0 g Dibutylaminethanol (DBAE; OHZ = 323,8 mg KOH/g) wurden 139 g

Tetrapropylenbernsteinsäure-N,N-dibutylamino-N-ethylester mit SZ = 133,4 mg

30 KOH/g und bas.-N = 2,93 % erhalten.

Beispiel 2 (Tetrapropylenbernsteinsäure-bis[N,N-dibutylamino-N-ethylester])

Aus 87,8 g Tetrapropylenbernsteinsäureanhydrid (VZ = 383,3 mg KOH/g) und

- 104,0 g Dibutylaminethanol (DBAE; OHZ = 323,8 mg KOH/g) wurden 191 g Tetrapropylenbernsteinsäure-bis[N,N-dibutylamino-N-ethylester] mit SZ = 7,1 mg KOH/g, VZ = 142,4 mg KOH/g und bas.-N = 4,34 % erhalten.

5 b) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der der Alkylamino-alkyldieester aus Etherdicarbonsäuren

In einer Rührapparatur mit Destillationsbrücke wurden 0,3 mol der entsprechenden Etherdicarbonsäure (gemäß Verseifungszahl), 0,6 mol des entsprechenden Aminoalkohols (gemäß OH-Zahl) und 0,5 Gew.-% p-Toluolsulfonsäure unter Stickstoffspülung vorgelegt und kontinuierlich auf 160 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde über 4 h Reaktionswasser abdestilliert. Abschließend wurde die Destillation bei 200 °C und 150 mbar fortgesetzt und das Reaktionswasser so lange entfernt, bis eine Säurezahl (SZ) kleiner 10 mg KOH/g erreicht war.

15

Beispiel 3 (Polyglykoldicarbonsäure-bis[N,N-dibutylamino-N-ethylester])

Aus 212,9 g Polyglykoldicarbonsäure (VZ = 158,1 mg KOH/g) und 104,0 g Dibutylaminoethanol (DBAE, OHZ = 323,8 mg KOH/g) wurden ca. 294 g Polyglykoldicarbonsäure-bis[N,N-dibutylamino-N-ethylester] mit SZ = 6,8 mg KOH/g, VZ = 96,1 mg KOH/g und bas.-N = 2,51 % erhalten.

Beispiel 4 (3,6,9-Trioxa-undecandisäure-bis[N,N-dibutylamino-N-tri(ethoxy)ethylester])

Aus 78,8 g 3,6,9-Trioxa-undecandisäure (VZ = 427,3 mg KOH/g) und 104,0 g Dibutylaminoethanol (DBAE, OHZ = 323,8 mg KOH/g) wurden ca. 167 g 3,6,9-Trioxa-undecandisäure-bis[N,N-dibutylamino-N-ethylester] mit SZ = 8,3 mg KOH/g, VZ = 158,3 mg KOH/g und bas.-N = 4,45 % erhalten.

d) Allgemeine Vorschrift für die Quaternierung mit Dimethylsulfat

30

In einer Rührapparatur wurden 0,2 mol (nach bas.-N) des entsprechenden Amins unter Stickstoffspülung vorgelegt und auf 60 °C erwärmt. Dazu wurden 0,19 mol Dimethylsulfat so zugetropft, dass die Reaktionstemperatur 80-90 °C nicht

- übersteigt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 h bei 90° C nachgerührt. Nach dieser Vorschrift wurden die Verbindungen, beschrieben durch die Beispiele 1 bis 4 quaternisiert (Beispiele 5 bis 8, wie in Tabelle 1 und 2 aufgeführt).

5 Beispiel 9

Polyvinylcaprolactam mit MW 5000 g/mol werden im Verhältnis 1:1 mit dem durch Beispiel 7 beschriebenen Quat aus Beispiel 3 vermischt und in Butyldiglykol eingestellt.

10 Beispiel 10

Polyvinylcaprolactam mit MW 5000 g/mol werden im Verhältnis 1:1 mit dem durch Beispiel 8 beschriebenen Quat aus Beispiel 4 vermischt und in Butyldiglykol eingestellt.

15 Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als Gashydratinhibitoren

Zur Untersuchung der inhibierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde ein Stahl-Rührautoklav mit Temperatursteuerung, Druck- und Drehmomentaufnehmer mit 450 ml Innenvolumen benutzt. Für Untersuchungen zur

20 kinetischen Inhibierung wurde der Autoklav mit destilliertem Wasser und Gas im Volumenverhältnis 20:80 gefüllt, für Untersuchungen der Agglomeratinhibierung wurde zusätzlich Kondensat zugegeben. Abschließend wurde bei unterschiedlichen Drücken Erdgas aufgepresst.

25 Ausgehend von einer Anfangstemperatur von 17,5 °C wurde innerhalb von 2 h auf 2 °C abgekühlt, dann 18 h bei 2 °C gerührt und innerhalb von 2 h wieder auf 17,5 °C aufgeheizt. Dabei wird zunächst eine Druckabnahme gemäß der thermischen Kompression des Gases beobachtet. Tritt während der Unterkühlzeit die Bildung von

30 Gashydratkeimen auf, so verringert sich der gemessene Druck, wobei ein Anstieg des gemessenen Drehmoments und ein leichter Anstieg der Temperatur zu beobachten ist. Weiteres Wachstum und zunehmende Agglomeration der Hydratkeime führen ohne Inhibitor schnell zu einem weiteren Anstieg des Drehmomentes. Beim Erwärmen des Gemisches zerfallen die Gashydrate, so dass

man den Anfangszustand der Versuchsreihe erreicht.

Als Maß für die inhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird die Zeit vom Erreichen der Minimaltemperatur von 2 °C bis zur ersten Gasaufnahme

- 5 ( $T_{ind}$ ) bzw. die Zeit bis zum Anstieg des Drehmomentes ( $T_{agg}$ ) benutzt. Lange Induktionszeiten bzw. Agglomerationszeiten weisen auf eine Wirkung als kinetischer Inhibitor hin. Das im Autoklaven gemessene Drehmoment dient dagegen als Größe für die Agglomeration der Hydratkristalle. Der gemessene Druckverlust ( $\Delta p$ ) lässt einen direkten Schluss auf die Menge gebildeter Hydratkristalle zu. Bei einem guten  
 10 Antiagglomerat ist das Drehmoment, das sich nach Bildung von Gashydraten aufbaut, gegenüber dem Blindwert deutlich verringert. Im Idealfall bilden sich schneeartige, feine Hydratkristalle in der Kondensatphase, die sich nicht zusammenlagern und somit nicht zum Verstopfen der zum Gastransport und zur Gasförderung dienenden Installationen führen.

15

### Testergebnisse

#### Zusammensetzung des verwendeten Erdgases:

- 20 Gas 1: Methan 79,3 %, Ethan 10,8 %, Propan 4,8 %, Butan 1,9 %, Kohlendioxid 1,4 %, Stickstoff 1,8 %. Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Hydratbildung bei 50 bar: 12 °C.

- Gas 2: Methan 92,1 %, Ethan 3,5 %, Propan 0,8 %, Butan 0,7 %, Kohlendioxid 0,6 %, Stickstoff 2,3 %. Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Hydratbildung bei 50 bar: 7°C, Unterkühlung bei 100 bar: 12 °C.

- Um die Wirkung als Agglomeratinhibitoren zu prüfen, wurde im oben verwendeten  
 30 Testautoklaven Wasser und Testbenzin vorgelegt (20 % des Volumens im Verhältnis 1:2) und bezogen auf die Wasserphase 5000 ppm des jeweiligen Additivs zugegeben. Bei einem Autoklavendruck von 90 bar unter Verwendung von Gas 1 und einer Rührgeschwindigkeit von 5000 U/min wurde die Temperatur von anfangs

- 17,5 °C innerhalb 2 Stunden auf 2 °C abgekühlt, dann 25 Stunden bei 2 °C gerührt und wieder aufgewärmt. Dabei wurde der Druckverlust durch die Hydratbildung und das dabei auftretende Drehmoment am Rührer gemessen, das ein Maß für die Agglomeration der Gashydrate ist.

5

Tabelle 1: (Test als Antiagglomerant)

Beispiel	Gashydrat-inhibitor	Druckverlust $\Delta p$ (bar)	Temperaturanstieg $\Delta T$ (K)	Drehmoment $M_{max}$ (Ncm)
Blindwert	-	> 40	> 8	15,9
6	Quat aus Beispiel 2	20,8	1,4	2,1
7	Quat aus Beispiel 3	10,0	0,8	1,0
8	Quat aus Beispiel 4	9,4	0,5	0,4
Vergleich 1	TBAH	21,5	1,0	1,5
Vergleich 2	TBAH	15,0	1,0	1,2

Als Vergleichssubstanz wurden zwei kommerziell erhältliche Antiagglomerant-

- 10 Inhibitoren auf Basis Tetrabutylammoniumbromid herangezogen.

Wie aus diesen Beispielen zu ersehen ist, waren die gemessenen Drehmomente im Vergleich zum Blindwert trotz heftiger Hydratbildung stark reduziert. Dies spricht für eine deutliche agglomeratinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Produkte.

Um die Wirkung als Additive für kinetische Inhibitoren zu prüfen, wurde im oben verwendeten Testautoklaven 5000 ppm des jeweiligen Additivs bezogen auf die Wasserphase zugegeben und bei unterschiedlichen Drücken unter Verwendung der Gase 1 bzw. 2 abgekühlt. Nach Erreichen der Minimaltemperatur von 2 °C wurde die

- 20 Zeit bis zur ersten Gasaufnahme ( $T_{ind}$ ) aufgezeichnet. Der gemessene Druckverlust ( $\Delta p$ ) und der Temperaturanstieg  $\Delta T$  (K) erlaubt den direkten Schluss auf die Menge gebildeter Hydratkristalle.

Tabelle 2: (Test als kinetische Inhibitoren)

Beispiel	Inhibitor	Gas	Druck p (bar)	T <sub>ind</sub>	Druckverlust Δ p (bar)	Temperatur- anstieg Δ T (K)
Blindwert	-	1	50	0	> 40	> 1,5
Blindwert	-	2	100	0	> 40	> 1,5
9	Quat aus Beispiel 3	1	50	16 h	7,1	0,1
9	Quat aus Beispiel 3	2	100	< 5 min	9,2	0,2
10	Quat aus Beispiel 4	1	50	> 18 h	4,9	0,1
10	Quat aus Beispiel 4	2	100	< 5 min	5,5	0,2
Vergleich 3	PVCap	1	50	< 5 min	10	0,4
Vergleich 3	PVCap	2	100	< 5 min	6	0,1

Als Vergleichssubstanz wurde eine Lösung von Polyvinylcaprolactam (PVCap) in

5 Butylglykol herangezogen, Molekulargewicht 5000 g/mol.

Wie aus den obigen Testresultaten zu erkennen ist, wirken die erfindungsgemäßen

Produkte als synergistische Komponente von kinetische Hydratinhibitoren und

zeigen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Sie können

10 daher zur Steigerung (Synergieeffekt) der Leistungsfähigkeit von Inhibitoren des  
Standes der Technik verwendet werden.

Die korrosionsinhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen

wurden im Shell-Wheel-Test nachgewiesen. Coupons aus C-Stahl (DIN 1.1203 mit

15 15 cm<sup>2</sup> Oberfläche) wurden in eine Salzwasser/Petroleum-Mischung (9:1,5 %ige  
NaCl- Lösung mit Essigsäure auf pH 3,5 gestellt) eingetaucht und bei einer

Umlaufgeschwindigkeit von 40 rpm bei 70 °C 24 Stunden diesem Medium ausgesetzt. Die Dosierung des Inhibitors betrug 50 ppm einer 40 % Lösung des Inhibitors. Die Schutzwerte wurden aus der Massenabnahme der Coupons, bezogen auf einen Blindwert, berechnet.

5

Tabelle 3: (SHELL-Wheel-Test)

Beispiel	Korrosionsinhibitor	Schutz %
Vergleich		35-40
5	Quat aus Beispiel 1	87,6
6	Quat aus Beispiel 2	70,5
7	Quat aus Beispiel 3	41,6
8	Quat aus Beispiel 4	36,1

Die Produkte wurden außerdem im LPR- Test (Testbedingungen analog ASTM D

10 2776) geprüft.

Tabelle 4: (LPR- Test)

Beispiel	Korrosionsinhibitor	Schutz nach [%]		
		10 min	30 min	60 min
Vergleich		53,9	61,2	73,7
5	Quat aus Beispiel 1	58,8	74,5	81,0
6	Quat aus Beispiel 2	84,1	89,7	91,7

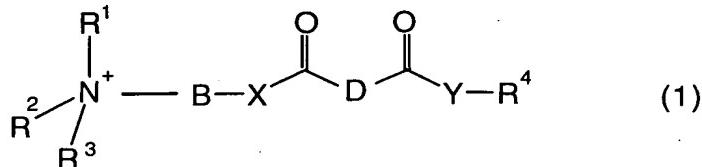
15 Als Vergleichssubstanz wurde bei beiden Test ein Rückstandsamin – Quat auf Basis Dicocosalkyl-dimethylammoniumchlorid (Korrosionsinhibitor des Standes der Technik) verwendet.

Wie aus den obigen Testresultaten zu erkennen ist, zeigen die erfindungsgemäßen  
20 Gashydratinhibitoren korrosionsinhibierende Eigenschaften und stellen somit eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar. Somit kann bei Verwendung der Verbindungen als Gashydratinhibitor gegebenenfalls auf eine

- zusätzliche Additivierung mit einem Korrosionsinhibitor verzichtet werden. Ein aufwendiges Formulieren unter Berücksichtigung der Verträglichkeit von Gashydratinhibitor und Korrosionsschutzkomponente kann für den Anwender entfallen.

- Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der  
Formel (1)



5

worin

$\text{R}^1, \text{R}^2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl,

$\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl,  $-\text{CHR}^5\text{COO}^-$  oder  $-\text{O}^-$ ,

$\text{R}^4$  M, Wasserstoff oder einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen,

B eine gegebenenfalls substituierte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylengruppe,

15 D einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 600 Kohlenstoffatomen,

X, Y unabhängig voneinander O oder  $\text{NR}^6$ ,

$\text{R}^5, \text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl, und

20 M ein Kation

bedeuten, als Gashydratinhibitoren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei B Hydroxylgruppen enthält.

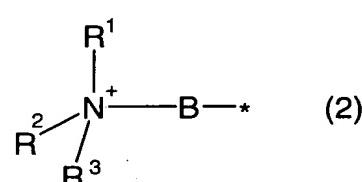
25

3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei B für eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylengruppe steht.

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei  $\text{R}^1$  und

30  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe von 2 bis 14 Kohlenstoffatomen stehen.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei R<sup>3</sup> für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.
  - 5 6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Wasserstoff stehen.
  7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei R<sup>4</sup> für einen Rest der Formel (2) steht.



10

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $B$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

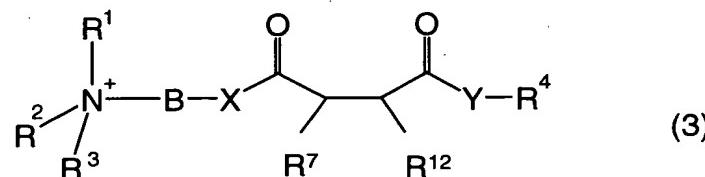
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 wobei D eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>50</sub>-Alkylen- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>50</sub>-Alkenylen-Gruppe ist.

15

9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei D von substituierten Bernsteinsäurederivaten mit 10 bis 100 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist.

20

10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei D für einen Rest der Formel (3) steht



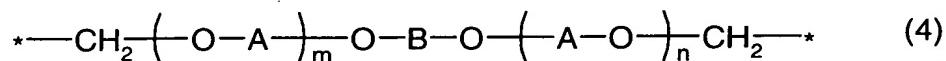
worin

25 R<sup>7</sup> und R<sup>12</sup> entweder Wasserstoff oder einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>100</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>100</sub>-

- Alkenyl-Rest, der als Oligomer von C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkenen erhältlich ist und geradkettig oder verzweigt sein kann, bedeuten, mit der Maßgabe, dass genau einer der Reste R<sup>7</sup> und R<sup>12</sup> für Wasserstoff steht, und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X, Y und B die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

5

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei D für einen Rest der Formel (4) steht



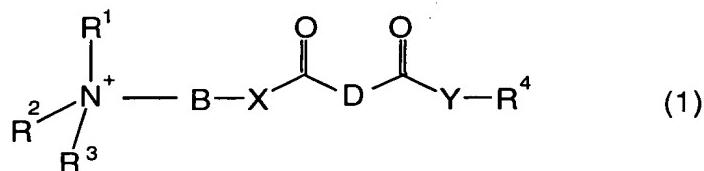
worin A für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, die geradkettig oder verzweigt sein kann steht, m und n unabhängig voneinander eine Zahl zwischen 0 und 30 bedeuten und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

- Zusammenfassung

Gashydratinhibitoren mit verbesserter Wasserlöslichkeit und erhöhter biologischer Abbaubarkeit

5

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (1)



worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl,

$\text{R}^3$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl,  $-\text{CHR}^5\text{COO}^-$  oder  $-\text{O}^-$ ,

- 15     $\text{R}^4$  M, Wasserstoff oder einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen,  
B eine gegebenenfalls substituierte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylengruppe,  
D einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 600 Kohlenstoffatomen,

20    X, Y unabhängig voneinander O oder  $\text{NR}^6$ ,

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Aryl- oder  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkylaryl, und

M ein Kation

25 bedeuten, als Gashydratinhibitoren.